

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-170406

(43)Date of publication of application : 09.07.1993

(51)Int.Cl.

C01B 21/064

(21)Application number : 03-336815

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 19.12.1991

(72)Inventor : TANAKA TAKAO  
OMUKAI TOSHIO

## (54) PRODUCTION OF BORON NITRIDE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain boron nitride having high purity at a low cost and in large quantities by putting the mixture of a boron compound and a nitrogen incorporating compound in a heat resistant covered vessel whose inner surface is coated with boron nitride to heat it.

CONSTITUTION: The mixture of at least one kind of boron compound among boric acids, anhydrous boric acids and borides and an organic compound having a NH<sub>2</sub> group is put in a heat resistant covered vessel whose inner surface is coated with boron nitride. Then, without making inert gas or reducing gas flow, the objective boron nitride is obtained by heating the vessel. This method is a method for producing boron nitride in a covered heat resistant vessel in an oxidizing gas atmosphere. As nitrogen incorporating compounds having a NH<sub>2</sub> group, urea, melamine, dicyandiamide, acetoguanamine, guanidine hydrochloride, chlorinated melamine, etc., are exemplified.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3164621

[Date of registration] 02.03.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-170406

(43)公開日 平成5年(1993)7月9日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 0 1 B 21/064

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 7305-4G

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-336815  
(22)出願日 平成3年(1991)12月19日

(71)出願人 000003126  
三井東圧化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号  
(72)発明者 田 中 隆 夫  
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三  
井東圧化学株式会社内  
(72)発明者 大 向 敏 男  
山口県下関市彦島迫町七丁目1番1号 三  
井東圧化学株式会社内

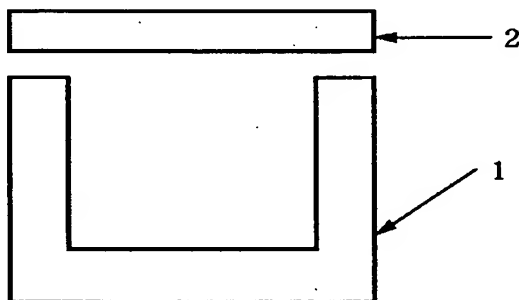
(54)【発明の名称】 窒化ホウ素の製造法

(57)【要約】

【目的】 内面が窒化ホウ素で被覆されている耐熱性の容器を使用し、窒化ホウ素の製造法。

【構成】 ホウ酸類、無水ホウ酸及びホウ酸塩類から選ばれた1種以上のホウ素化合物とNH<sub>3</sub>基を有する有機化合物との混合物を耐熱性の蓋付き容器に入れ、不活性ガスまたは還元性ガスを流通させることなく該蓋付き容器を加熱する窒化ホウ素の製造法において、該耐熱性の蓋付き容器の内面が窒化ホウ素で被覆されていることを特徴とする窒化ホウ素の製造法に関する。

【効果】 容器を繰り返し使用可能。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ホウ酸類、無水ホウ酸及びホウ酸塩類から選ばれた1種以上のホウ素化合物と $\text{NH}_3$ 基を有する有機化合物との混合物を耐熱性の蓋付き容器に入れ、不活性ガスまたは還元性ガスを流通させることなく該蓋付き容器を加熱する窒化ホウ素の製造法において、該耐熱性の蓋付き容器の内面が窒化ホウ素で被覆されていることを特徴とする窒化ホウ素の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は窒化ホウ素の製造方法に関する。更に詳しくは、ホウ酸類、無水ホウ酸、ホウ酸塩類と、尿素、メラミンなどの $\text{NH}_2$ 基を有する有機化合物とを加熱により反応させて窒化ホウ素を製造するに際し、これらの混合物を内面が窒化ホウ素で被覆されている耐熱性の蓋付き容器に入れ、不活性ガスまたは還元性ガスを流通させることなく加熱する、新規な窒化ホウ素の製造方法に関する。

【0002】窒化ホウ素は耐熱性、化学的安定性、潤滑特性に優れ、更に中性子吸収作用も有するので、耐熱耐食性材料等の各種高温構造材料、電気絶縁材、電気回路部品、高温用潤滑剤、離型剤、中性子遮蔽材のフィラー等多くの用途があり、今後更に種々の用途への発展が期待される材料である。

## 【0003】

【従来の技術】窒化ホウ素は工業的には①ホウ酸、無水ホウ酸、あるいはホウ砂、ホウ酸アンモニウム等のホウ酸塩類等を、アンモニアガスまたは窒素ガス雰囲気中で加熱することによりホウ素を窒化させるか、②あるいは、これらのホウ素化合物とメラミン、尿素、グアニジン等の含窒素化合物とを混合した後、この混合物をアンモニア、窒素、アルゴン、ヘリウム等の還元性ガスまたは不活性ないし非酸化性ガス雰囲気中で加熱することにより、ホウ素を窒化させる方法で製造されている（特開昭47-27200号、特開昭60-151202号、特開昭60-155507号、特開昭61-63505号、特開昭61-191505号、特開昭61-286207号、特開昭61-295211号、特開昭62-59506号等）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上に記した従来の窒化ホウ素の工業的製造方法では、いずれも窒化ホウ素は還元性ガスまたは不活性ないし非酸化性ガスを流通させて、その雰囲気中でホウ素化合物またはホウ素化合物と含窒素化合物を加熱することにより製造されている。加熱手段としては一般に炉が用いられており、炉内を上記雰囲気を保つ必要上、炉の加熱には電気ヒーター等で外部から加熱する方法が採用されている。

【0005】従って、上記加熱炉は外部から空気の混入を防止する必要上気密性が要求され、加熱炉の構造が複

雑となるという問題がある。これは加熱炉が大形化するに従い更に大きな問題となる。また、加熱炉はヒーター等で外部から加熱する方法が多用されるので、熱効率が悪いという大きな問題もある。

【0006】本発明者等は、上記の問題点を解決し安価でかつ大量に高純度の窒化ホウ素を製造することを目的として鋭意検討を重ねた結果、ホウ素化合物と含窒素化合物との混合物を耐熱性の蓋付き容器に入れ、これを加熱すれば上記目的を達成することができ、しかも連続的に効率よく窒化ホウ素が製造可能であることを見だし、先に特開昭64-18907号として出願した。しかしながら、該発明において安価でかつ大量に高純度の窒化ホウ素を製造することが可能となったが、耐熱性の蓋付き容器を多数回使用するうちには蓋と容器の境目の部分にガラス質のものが生成し、容器と蓋の密着性が悪くなり収率の低下を引き起こす、容器が劣化し使用できなくなる、ガラス質のものに生成物が付着し、取り出しが困難になる等の問題が発生することが見いだされた。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の問題点を解決し安価でかつ大量に高純度の窒化ホウ素を製造することを目的として鋭意検討を重ねた結果、ホウ素化合物と含窒素化合物との混合物を、内面が窒化ホウ素で被覆されている耐熱性の蓋付き容器に入れ、これを加熱すれば上記問題点をすべて解決することができ、しかも連続的に効率よく窒化ホウ素が製造可能であることを見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】すなわち、本発明はホウ酸類、無水ホウ酸及びホウ酸塩類から選ばれた1種以上のホウ素化合物と $\text{NH}_3$ 基を有する有機化合物との混合物を内面が窒化ホウ素で被覆されている耐熱性の蓋付き容器に入れ、不活性ガスまたは還元性ガスを流通させることなく該蓋付き容器を加熱することを特徴とする窒化ホウ素の製造法を提供するものであって、特に耐熱性の蓋付き容器の周囲が酸化性ガス雰囲気である製造法である。

【0009】本発明を更に詳細に説明する。本発明において原料として使用するホウ素化合物としては、ホウ酸類、無水ホウ酸( $\text{B}_2\text{O}_3$ )及びホウ酸塩類（以下これらの化合物を総称して原料ホウ素化合物と記す）から選ばれる。この内ホウ酸類としてはオルソホウ酸、メタホウ酸、テトラホウ酸等を挙げることができる。またホウ酸塩類としては、これらホウ酸類のアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩等が挙げられる。これらのホウ酸塩類は結晶水の有無によって無水塩と含水塩とがある。本発明においてはその何れも使用可能ではあるものの、含水塩を使用した場合、蓋付き容器内での $\text{NH}_3$ 基を有する有機化合物との加熱反応時に内容物が発泡しやすいので、無水塩の方が好ましい。

【0010】尚、これらの原料ホウ素化合物の品質は、

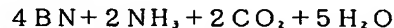
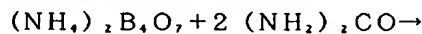
特に高純度である必要はなく、通常市販の工業薬品が好適に使用されるが、 $\text{NH}_2$ 基を有する含窒素化合物と混合された際の均一混合性を良好ならしめるため、粉末状のものが好ましいが特に微細化する必要もない。

【0011】 $\text{NH}_2$ 基を有する含窒素化合物（以下、原料含窒素化合物と略記する。）としては、尿素、メラミン、メロン、メレム、メラム、ジシアンジアミド、アンメリド、アセトグアナミン、塩酸グアニジン、塩化メラミン等が挙げられる。これらの原料含窒素化合物の品質も、原料ホウ素化合物の場合と同様、粉末状の工業薬品が好適に使用される。

【0012】本発明では、原料ホウ素化合物と原料含窒素化合物とを混合した後、この混合物を内面が窒化ホウ素で被覆されている耐熱性の蓋付き容器に入れ、これを加熱し還元反応により原料ホウ素化合物中のホウ素原子を窒化させて窒化ホウ素を生成させるものである。

【0013】窒化ホウ素（BN）はその分子式が示す通り  $\text{N/B}$  原子比は1.0である。従って、上記原料ホウ素化合物と原料含窒素化合物の混合割合は、理論上は  $\text{N/B}$  原子比として1.0で良いはずであるが、本発明においては  $\text{N/B}$  原子比は1.0以下でも窒化ホウ素を得ることはできる。しかしこの場合は窒化ホウ素の収率が低下するので好ましくない。

【0014】本発明での窒化ホウ素の製造方法は、上記の通り原料含窒素化合物を使用し原料ホウ素化合物中のホウ素原子を還元反応により窒化させる方法であるので、原料ホウ素化合物と原料含窒素化合物の混合割合は、通常窒素過剰、すなわち  $\text{N/B}$  原子比として1.0以上で実施される。しかし、必要以上の窒素過剰はその分原料含窒素化合物の損失を招くのみであるので、  
 従って、本発明では  $\text{N/B}$  原子比は通常1.0 ～ \*



また、原料含窒素化合物が過剰の場合は、過剰の含窒素化合物も熱分解して各種ガスを発生する。

【0019】しかして、本発明では原料ホウ素化合物と原料含窒素化合物との混合物は蓋付き容器内で加熱されるので、この加熱によって発生したガスは該蓋付き容器内をさほど加圧にすることなく自動的に該蓋付き容器外に流出し、かつ後述するプロパンなどの燃焼ガスが該蓋付き容器内に流入しないような形状の容器でなければならない。

【0020】従って、該蓋付き容器にあっては蓋は容器本体にのせ置く形状のものが好ましく、蓋はその自重により容器を密閉し、しかも容器内に発生したガスは容器内をさほど加圧にすることなく、その圧力により蓋を僅かに上方に持ち上げそのガスが容器外へ排出される程度の重量である必要がある。また、容器上部の蓋と接する面及び蓋の容器と接する面は、蓋を容器にのせ置いた場合に密接するような面である必要がある。更に、容器の

\* 4.0、より好ましくは1.5 ～ 3.0で実施される。

【0015】本発明では前述の通り内面が窒化ホウ素で被覆されている耐熱性の蓋付き容器を必要とするが、本発明における上記還元反応は600 ～ 1600℃で実施されるので、該蓋付き容器はこの温度に耐えうる材質が要求される。かかる性能を備えた蓋付き容器としては、アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカ、マグネシア、カルシア及びシリカ、アルミナを主成分とするコーゼライト、ムライト等の各種セラミックス焼結体が好適である。

【0016】前記の蓋付き容器の内面を窒化ホウ素で被覆するに当たっては窒化ホウ素粉末を水やアルコール類、ケトン類の中に分散させ、分散液を容器内面や蓋の内面に塗布もしくは吹き付けてそのまま、もしくは乾燥させて用いれば良い。窒化ホウ素粉末を液中に分散させるに当たっては適当な分散剤、結合剤、界面活性剤を加えても良い。被覆するに当たっては特に厚く被覆する必要はなく生地面が見えない程度で十分に効果がある。また、蓋付容器の外面を被覆する必要はないが蓋と容器の境目の、後述の発生したガスが通過する容器上部の蓋と接する面及び蓋の容器と接する面は十分に被覆する必要がある。

【0017】本発明においては、原料ホウ素化合物と原料含窒素化合物の混合物を加熱すると、窒化ホウ素を生成すると共に各種ガスを発生する。例えば、ホウ酸アンモニウムと尿素の混合物を加熱した場合、下記、化1が示す如くアンモニア、炭酸ガス、水蒸気を発生する。

【0018】

【化1】

形状は底付きの円筒形とか重箱の如き方形等任意の形状から選択される。しかし、該容器は加熱・冷却を繰返す状態で使用されるので、この加熱・冷却による歪の発生がもたらす容器の破損を極力防止するために、容器の形状は円筒形が好ましい。かかる形状の容器としては例えば図1～図4に示す形状のものが挙げられるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0021】尚、図4に示すような形状のものが前記容器の歪による破損を更に防止できるので好ましい。

本発明

は、不活性ガスまたは還元性ガスを流通させることなく、蓋付き容器を加熱することによって窒化ホウ素を製造する方法であり、好ましくは蓋付き容器の周囲は酸化性ガス雰囲気である。かかる加熱方法は、例えば炉を使用し、この炉内に均一混合された原料ホウ素化合物と原料含窒素化合物の入った耐熱性の蓋付き容器を挿入した状態で、炉内に熱風を送入することで簡単に実施するこ

とができる。かかる熱風は、プロパン、ブタン、灯油、重油等の燃料を空気で燃焼させることで簡単に得ることができる。更に、この燃焼を空気過剰で行なえば、蓋付き容器の周囲は自ずと酸化性ガス雰囲気とすることができる。本発明はこのような方法で蓋付き容器を加熱することができるので、加熱装置は極めて簡単で、かつ大型化が容易であり、しかも燃料が低廉なためエネルギーコストが低く、かつ熱効率も良い。

【0022】更に、加熱炉が水平式のトンネル炉等の形式のものであれば、蓋付き容器は炉内を水平に移動するので連続的に窒化ホウ素を製造することが可能である。

【0023】そして上記記載の通り蓋付き容器の周囲は、容易に酸化性ガス雰囲気とすることができるので、原料ホウ素化合物と原料含窒素化合物との反応及び過剰の原料含窒素化合物の分解によって生成した有害ガスは、蓋付き容器外に排出され燃焼無害化されるので排ガスの処理も必要としない。

【0024】本発明では、原料ホウ素化合物と原料含窒素化合物との混合物の加熱は600～1600℃、好ましくは800～1300℃の温度で実施される。加熱温度が600℃未満では窒化ホウ素の生成反応が遅く不都合であり、1600℃を越える温度では単なる熱エネルギーの損失であるばかりでなく、装置の耐熱性も配慮する必要がある。上記加熱において、その加熱時間は容器の形状、容積等によって異なるが、通常1～10時間が好ましい。

【0025】かくして得られた窒化ホウ素は、冷却後例えば特開昭61-63505号公報記載の方法の如く、希塩酸、希硫酸等の希鉱酸で洗浄後水洗することにより、容易に高純度とすることができるのである。

【0026】本発明の方法に従えば、原料ホウ素化合物と原料含窒素化合物との混合物の加熱は、従来公知の方法の如く還元性ガスまたは不活性ガスないし非酸化性ガスの雰囲気下で行なう必要はなく、更に従来の方法では不可能であった、酸化性ガス雰囲気下でも耐熱性の蓋付き容器にガラス質のものの生成による種々の問題を起こすこと無く好適に実施することができる。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、実施例において部及び％は特記する以外は重量基準を表わす。

【0028】実施例1

比表面積56m<sup>2</sup>/gの窒化ホウ素（三井東圧化学株式会社製MBN-050）を用い、水とミキサーで混合することにより窒化ホウ素含量が15％のスラリーを調製した。このスラリーをスプレーガンを用いて図1に示す形状の内容積1lのアルミナ質ルツボの内面、蓋の内面、容器上部の蓋と接する面及び蓋の容器と接する面に均一に吹き付け、その後乾燥し充填用の容器とした。

【0029】次に原料ホウ素化合物として粉末状無水ホ

ウ砂201gと原料含窒素化合物として粉末状尿素360gをよく混合し（N/B原子比=3.0）、この混合物を上述の内面を窒化ホウ素で被覆したルツボに入れ、このルツボをプロパンバーナー付き燃焼炉中に静置した。しかる後プロパンを燃焼させ炉内を徐々に昇温後、上記ルツボを約1000℃で4時間加熱した。加熱終了後該ルツボを放冷し粉末状の内容物を取り出した。内容物を取り出した後のルツボにはガラス状の付着物は全く見られなかった。次にこの粉末を上水及び濃度5％の硝酸水溶液で洗浄後、120℃で4時間乾燥して95gの粉末を得た。

【0030】この粉末をX線回折装置にて分析したところ、図5の如き回折線図が得られ、窒化ホウ素であることが確認された。また得られた窒化ホウ素を原子吸光分析装置で分析した結果は、ナトリウム、鉄、シリカ、カルシウムなどの不純物は夫々0.1％以下であり、この粉末は高純度の窒化ホウ素であった。尚、上記ルツボの加熱中に発生する尿素の分解ガスは、炉内で焼却され、炉の排ガス中に有機物は全く検出されなかった。

【0031】実施例2

実施例1と同じルツボを用い、全く同じ操作を5回繰り返した。5回実験後のルツボの内面にもガラス状の付着物は全く見られず、収量も変化なかった。

【0032】比較例1

用いたルツボの内面を窒化ホウ素で被覆しなかった以外は実施例1と同様にして加熱を実施した。加熱終了後該ルツボを放冷し粉末状の内容物を取り出した。内容物を取り出した後のルツボの上端部には少量のガラス状の付着物が見られた。次に、このルツボを用いて5回同様の加熱操作を行った。5回操作を行った後のルツボ内にはガラス状の物が多量に付着していた。また内容物も十分には取り出せず、取り出した粉末を上水及び濃度5％の硝酸水溶液で洗浄、120℃で4時間乾燥した後83gの粉末しか得ることが出来なかった（実施例1に比べ収量が87％に低下）。

【0033】実施例3

比表面積56m<sup>2</sup>/gの窒化ホウ素（三井東圧化学株式会社製MBN-050）を用い、水とミキサーで混合することにより15％のスラリーを調製した。このスラリーをスプレーガンを用いて図2に示す形状の内容積2lのコージエライト質ルツボの内面、蓋の内面、容器上部の蓋と接する面及び蓋の容器と接する面に均一に吹き付け、その後乾燥し充填用の容器とした。

【0034】原料ホウ素化合物として粉末状の無水ホウ砂402gと原料含窒素化合物として粉末状のメラミン504gをよく混合し（N/B原子比=3.0）、この混合物を前述の内面を窒化ホウ素で被覆した内容積2lのコージエライト質ルツボに入れ、このルツボを台車に乗せた状態で内部温度が約800℃に保持されたブタン燃焼方式トンネルキルンに該台車を送り込み、キルン

内の滞留時間が約4時間になるように台車速度を制御し、上記ルツボを加熱した。トンネルキルンから取り出された台車上のルツボは、実施例1と同様に放冷後粉末状の内容物を取り出した。取り出した後のルツボにはガラス状の付着物は全く見られなかった。

【0035】次いで、この粉末を上水及び濃度3%の硫酸水溶液で洗浄後、120℃で4時間乾燥して187gの粉末を得た。この粉末をX線回折装置及び原子吸光分析装置で分析したところ、実施例1と同様のナトリウム、鉄、シリカ、カルシウム等の不純物が夫々0.1%以下である高純度の窒化ホウ素であった。尚、トンネルキルンの排ガス中に有機物は全く検出されなかった。

#### 【0036】実施例4

実施例3と同じルツボを用い、全く同じ操作を5回繰り返した。5回実験後のルツボの内面にもガラス状の付着物は全く見られず、生成物、収量も同様であった。

#### 【0037】比較例2

用いたルツボの内面を窒化ホウ素で被覆しなかった以外は実施例3と同様にしてトンネルキルンで加熱を実施した。加熱終了後該ルツボを放冷し粉末状の内容物を取り出した。内容物を取り出した後のルツボの上端部には少量のガラス状の付着物が見られた。次に、このルツボを用いて5回同様の加熱操作を行った。5回操作を行った後のルツボ内にはガラス状の物が多量に付着していた。また内容物も十分には取り出せず、取り出した粉末を上水及び濃度5%の硝酸水溶液で洗浄、120℃で4時間乾燥した後157gの粉末しか得ることが出来なかった。(実施例3に比べ収量が84%に低下)

#### 【0038】

\*【発明の効果】以上詳細に説明した如く、窒化ホウ素を製造する際に用いる容器の内面が窒化ホウ素で被覆されていることを特徴とするものであり、該容器を用いることによりガラス状物の付着もなく収率の低下や容器の劣化を防ぎ、ガラス質のものに生成物が付着し、取り出しが困難になる、ガラス質のものが生成物中に入り窒化ホウ素の純度を下げる等の問題も解決した。

【0039】かくして得られた窒化ホウ素は、前述の通り希硫酸で洗浄後水洗するという簡単な精製方法を実施すれば、高純度の品質とすることができる。本発明は以上記載の通り、従来公知の方法に比べ種々の利点があり、その結果安価でかつ大量に高純度の窒化ホウ素の製造を可能としたもので、その経済的効果は極めて大なるものである。

#### 【0040】

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施に使用する耐熱性の蓋付き容器の形状を示す各縦断面図である。

【図2】 本発明の実施に使用する耐熱性の蓋付き容器の形状を示す各縦断面図である。

【図3】 本発明の実施に使用する耐熱性の蓋付き容器の形状を示す各縦断面図である。

【図4】 本発明の実施に使用する耐熱性の蓋付き容器の形状を示す各縦断面図である。

【図5】 実施例1で得られた窒化ホウ素のX線回折線図を示す。

#### 【符号の説明】

- 1 容器、
- 2 蓋、

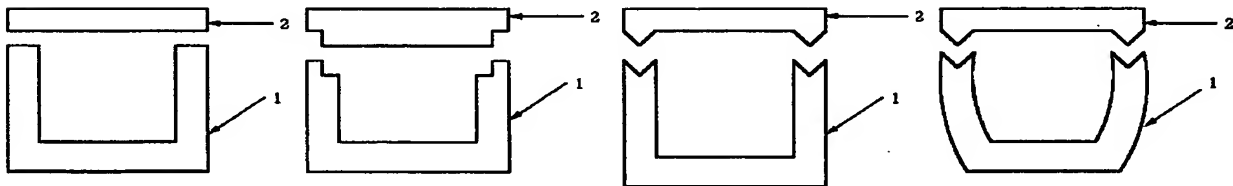
\*

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】



(6)

特開平5-170406

【図5】

